

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

84-130066/21 A32 (A18) ASAH 05.10.82
ASAHI CHEMICAL IND KK *J5 9064-318-A
05.10.82-JP-174393 (12.04.84) 829c-05/04
Rotary moulding of modified olefin resin - having poor release
properties, by using mould coated with fluorine-contg. resin

A(4-E10, 4-G1C, 10-E1, 11-B4A, 12-H5)

314

C84-054839

Mould previously coated with fluorine resin, e.g. tetrafluoroethylene, trifluoromonochloroethylene resin, tetrafluoroethylene hexachloropropylene resin and fluorovinylidene resin on its surface is used for rotary moulding of modified olefin resin having good adhesion to metal or coating, e.g. polyethylene or polypropylene copolymerised with acrylic acid or maleic acid, ionomer resin, EVA copolymer resin and polyethylene or polypropylene compounded with a monomer or prepolymer having a polar gp. and its hardener.

The m.pt. of fluorine resin is pref. more than 180 deg. C, partic. more than 200 deg. C. The coated mould has good mould release, excellent durability, chemical and heat resistance and is used to prepare mouldings having good adhesivity to metal, printing ink or coating from modified olefin resin with poor mould release. (4pp Dwg.No.0/0)

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—64318

⑬ Int. Cl.³
B 29 C 5/04

識別記号

庁内整理番号
6670—4F

⑭ 公開 昭和59年(1984)4月12日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 変性オレフィン樹脂の回転成形法

号旭化成工業株式会社内

⑯ 特 願 昭57—174793

⑰ 出 願 人 旭化成工業株式会社

⑱ 出 願 昭57(1982)10月5日

大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

⑲ 発 明 者 勝部寅市

⑳ 代 理 人 弁理士 星野透

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

明 細 書

1. 発明の名称

変性オレフィン樹脂の回転成形法

2. 特許請求の範囲

(1). 金属や塗料に対して良好な接着性を有する変性オレフィン樹脂の回転成形を、予め弗素系樹脂で表面被覆加工を施した金型を用いて行なうことを特徴とする変性オレフィン樹脂の回転成形法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、金属や、印刷インキ、塗料等に対する良好な接着性を有する変性オレフィン樹脂からの回転成形法により直接該接着性の良好な成形品を得る方法に関する。

ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂は、元来金属や塗料等との接着性が小さく、ポリオレフィン樹脂成形品表面への満足すべき印刷、塗装、金属被膜の形成が行なわれ難く、これらの性質を改善する為には、成形品表面に対して火炎処理、クロム酸処理、プラズマ処理等の表面処理法が用いられ、又ポリオレフィン樹脂に

直接極性基を導入した所謂変性オレフィン樹脂が用いられている。このような変性オレフィン樹脂としては、後述するように非常に多くの種類が提案され、開発され市販されている。

これら変性オレフィン樹脂からの成形品の表面の接着性は向上して、印刷性、塗装性、被覆性は改善されるが、一方、その成形工程、特に回転成形工程において、成形品の成形金型からの離型性が悪くなり、成形終了後の金型からの離型が困難になるという問題が生ずる。

回転成形法は公知の成形法であり、一般には樹脂粉末を銅、アルミニウム、鋼、ステンレス・スチール、又はニッケル、クロム等によりメッキ加工された金属で作られた中空状金型内に入れて、二軸回転型やロックンロール型の回転成形機に代表されるように、金型を回転又は/及び揺動させながら、金型外部より加熱し樹脂粉末を溶融賦形した後、冷却して成形品を得る方法である。この加熱成形中に樹脂層が金型内表面に化学的又は/及び物理的に接離し、冷却後も接離状態を保持し

て離型が困難になる。回転成形の場合には、他の成形法に比べて特に離型が困難である。この離型の困難性は、通常のオレフィン樹脂においても多少見られるが、変性オレフィン樹脂の場合はその程度が一層甚だしい。

このような離型性の悪化を緩和する為に、金型表面にシリコンオイル、フロロシリコンオイル、弗素系オイル等の離型剤を塗布したり、樹脂中に離型性物質を配合する等の方法が考えられるが、このような方法は得られる成形品の塗料、金属等との接着性を低下せしめ、離型剤の除去という新しい問題を生ぜしめ、折角変性オレフィン樹脂を用いた意味が失われてしまう。

又、金型表面にシリコンワニスを焼付ける方法が試みられているが、この方法は、一般のオレフィン樹脂の成形時には、ワニス被膜の耐久性は250〜750ショットで実用に耐え得るが、変性オレフィン樹脂の成形では1〜5ショットで被膜の剥離が起こり、この方法では被膜の耐久性が十分で実用的価値がない。

化ビニル樹脂、パーフルオロアルコキシ樹脂等で代表されるものである。この樹脂の特性は重合度や共重合組成等により異なつたものとなつていますが、本発明に適用するのに好ましい特性としては該弗素系樹脂の融点が180℃以上、特に好ましくは200℃以上のものである。これは変性オレフィン樹脂を回転成形する場合において、金型の温度がその近辺の温度まで上昇すること、及び成形における加熱・冷却の繰返しにおける弗素系樹脂被膜の実用上の耐久性から要求される値である。これらの諸要求を加味すると四弗化エチレン樹脂、三弗化塩化エチレン樹脂、四弗化エチレン・六弗化プロピレン樹脂、パーフルオロアルコキシ樹脂は特に好ましい。

これらの弗素系樹脂を前述の金属材料で造られた金型に被覆加工する方法としては既に数多くの方法が公知であり実用化されている。ノ例を挙げれば、各種の粉体塗装法、デイスパージョン塗装法等で塗装し、焼成し被膜とする方法、あるいは弗素樹脂の薄膜を貼り付ける方法等である。

このように変性オレフィン樹脂の回転成形法によつて、塗装、金属被覆等の可能な接着性の良好な成形品を直接得ることは非常に困難であり、これまで成功していなかつたのである。

以上に鑑み、本発明者らは鋭意研究の結果、ひに示す方法により、この困難な技術的課題を解決して本発明をなすに至つた。

即ち、本発明は、金属や塗料に対して良好な接着性を有する変性オレフィン樹脂の回転成形を、予め弗素系樹脂で表面被覆加工を施した金型を用いて行なうことを特徴とする変性オレフィン樹脂の回転成形法に関するものである。

本発明の方法によれば、変性オレフィン樹脂をそのまま回転成形して、金属や塗料に対して良好な接着性を有する成形品を容易に得ることが出来る。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明にいう弗素系樹脂とは、四弗化エチレン樹脂、三弗化塩化エチレン樹脂、四弗化エチレン・六弗化プロピレン樹脂、弗化ビニリデン樹脂、弗

本発明ではこれらのいずれの方法も有用である。

又、本発明にいう金属や塗料に対して接着性を有する変性オレフィン樹脂とは、その分子構造がポリエチレンやポリプロピレンをベースとしたものであつて、これにアクリル酸やマレイン酸等を共重合したもの、あるいはアイオノマー樹脂、あるいはエチレン・酢酸ビニル樹脂、又、極性基を有するモノマーやプレポリマーとその硬化剤とをポリエチレン樹脂やポリプロピレン樹脂に予め配合しておき、回転成形等の加熱工程中にそれらが化学反応して樹脂化するような組成物となつてゐるものをいう。これらの樹脂の代表例としては、オレフィン樹脂にエポキシ樹脂とその硬化剤を配合したもの（特公昭34-2246号、特公昭48-20217号）、オレフィン樹脂に不飽和カルボン酸他を配合したもの（特開昭48-37494号）、ポリエチレン樹脂に1,2-ポリブタジエンプレポリマーと有機過酸化物を配合したもの（特公昭54-18296号）、オレフィン樹脂に反応性モノマーあるいはプレポリマーとその硬化剤とを配合したも

の(特開昭50-145468号)等がある。

これらの変性オレフィン樹脂を回転成形法によつて成形した場合、無処理の金型では離型は極めて困難であり、樹脂によつては、樹脂と接触する金型面が浸蝕される。これに対して、本発明で用いる弗素系樹脂で被覆加工を施した金型の場合の離型性は良好であり、弗素樹脂被膜の耐久性も、その耐化学薬品性、耐熱性もともとと優秀であることから十分である。又、本発明の方法では、冷却時に金型内に加圧空気(圧力0.01~1.0kg/cm²程度)を送り込んで歪を是正することも可能である。

本発明の成形方法には、成形品としての構成が変性オレフィン樹脂単一層のみならず、成形品表面層を変性オレフィン層とし、内層を一般のポリエチレン樹脂層や、その発泡体層にするなどの二層成形、三層成形等の多層成形品とする方法が含まれる。

これらの成形方法によつて得られた成形品の表面は、いずれも直接塗装や接着が可能な変性オレフィン樹脂層となっている。

実施例11~18、比較例7~10

特公昭54-18296号公報に基づいて、粉末ポリエチレン樹脂に、1,2-ポリブタジエンブレポリマー(分子量約1000)と、有機過酸化物(2,5-ジメチル-2,5-ジターシャリーブチルパーオキシヘキシン-3)を配合し、架橋性ポリエチレン樹脂(以下CLPEと略記)を造った。又、特開昭50-145468号公報に基づいて、粉末ポリエチレン樹脂に α,ω -ポリブタジエンジカルボン酸(分子量約1000)とフタル酸ジアルル及び2,5-ジメチル-2,5-ジターシャリーブチルパーオキシヘキシンとを配合した塗装性ポリエチレン樹脂(以下CDPEと略記)を造った。この2種の変性ポリエチレン粉末樹脂は、いずれも直接塗装が可能である。この樹脂を回転成形を行なうに際しては、金型は2.4mmの耐熱鋼板製の板金中空金型を用い、金型面は実施例1と同様に予め離型処法を施しておいた。成形機は熱風炉付二軸回転成形機を用い、加熱は140℃×15分、冷却は空冷8分、水冷3分である。成形後の成形品の耐熱性、

次に実施例及び比較例を示す。

実施例1~10、比較例1~6

ポリエチレン樹脂をベースに、これをマレイニ化した変性オレフィン樹脂(商品名;ライネックス[®] CAM-50、旭化成工業株式会社)、及びアイオノマー樹脂(商品名;コーポレン[®] 塗装グレード、旭ダウ工業株式会社)を、それぞれ35メッシュより小さな粒度に粉砕した。これを熱風循環式二軸回転成形機を用いて通常の成形条件(炉温260℃、加熱時間13分、冷却は空冷8分、水冷3分)で成形した。このとき使用した金型は内寸300(1)×300(1)×100(1)の中空状アルミニウム鋳造型であり、金型の内面及びパーティング部分は表-1に記載した離型処法を予め施したものである。成形後の成形品を金型より取り出すときの離型性、離型被膜の耐久性及び、得られた成形品に対して直接塗装を施したものの付着性(1%基板目セロテープ剥離試験)について評価を行なった結果を表-1に示した。

離型被膜の耐久性、成形品へ直接塗装を施したものの付着性について実施例1と同様の評価を行ない、表-2にこの結果を示した。

(以下空白)

表 - 1

比較例 /	(※1) 金型への 離型処理法	樹脂種類	(※2) 離型性 ランク	離型被膜の耐久性	塗料付着性 (※3) (基板目割試験)	
					ウレタン系	アクリル系
比較例1	無処理	ライネックス	C	—	—	—
2	—	コーポレン	C	—	—	—
3	シリコンオイル 塗布	ライネックス	A	—	0/100	—
4	—	コーポレン	A	—	0/100	—
5	シリコンワニス 焼付処理	ライネックス	B	5ショットで剥離	80-85/100	—
6	—	コーポレン	B	20ショットで剥離	80-85/100	—
実施例1	TFEコート	ライネックス	A	300ショット以上	100/100	—
2	CTFEコート	ライネックス	A	—	100/100	—
3	—	コーポレン	A	—	100/100	—
4	VdFコート	ライネックス	A~B	200~250ショット	100/100	—
5	VFコート	—	A	300ショット以上	100/100	—
6	PFAコート	—	A	—	100/100	—
7	—	—	A	—	100/100	—
8	FEPコート	—	A	—	100/100	—
9	—	コーポレン	A	—	100/100	—
10	ETFEコート	ライネックス	A	—	100/100	—

(備考)

(※1) 金型の処理方法

- シリコンオイル : ジメチルシリコンオイル、信越シリコーンKF96(1000℃)
 シリコンワニス : ジメチルシリコンワニス、信越シリコーンKS700
 TFEコート : 四弗化エチレン樹脂(融点約327℃)被膜処理
 CTFEコート : 三弗化エチレン樹脂(融点約210℃)被膜処理
 VdFコート : 弗化ビニリデン樹脂(融点約180℃)被膜処理
 VFコート : 弗化ビニル樹脂(融点約175℃)被膜処理
 PFAコート : パフルオロアルコキシ樹脂(融点約310℃)被膜処理
 FEPコート : 四弗化エチレン/六弗化プロピレン樹脂(融点約270℃)被膜処理
 ETFEコート : エチレン/四弗化エチレン共重合体(融点約270℃)被膜処理

(※2) 離型性の判別

- A : 離型良好
 B : 初期離型可能であるが次第に不良化
 C : 離型悪く作業困難

(※3) 塗着性

- 基板目割試験 : 1%基板目セロテープ剥離試験法による
 塗料は二液型ウレタン系塗料; デュラネート 24A-75CX(NCO:126% 組化
 成工業製)及びアクリリック A101(OH値:50 大日本インキ製)の
 組み合わせ系。

表 - 2

比較例 /	金型への 離型処理法	樹脂種類	離型性	離型被膜の耐久性	塗料付着性(※4)	
					ウレタン系	アクリル系
比較例7	無処理	CLPE	C	—	—	—
8	—	CDPE	C	—	—	—
9	シリコンワニス	CLPE	B	5ショット以内剥離	100/100	100/100
10	—	CDPE	B	—	100/100	100/100
実施例11	TEP	CLPE	A	300ショット以上	100/100	100/100
12	—	CDPE	A	—	100/100	100/100
13	PFA	CLPE	A	—	100/100	100/100
14	—	CDPE	A	—	100/100	100/100
15	CTFE	CLPE	A	—	100/100	100/100
16	—	CDPE	A	—	100/100	100/100
17	VdF	CLPE	A~B	200~250ショット	100/100	100/100
18	—	CDPE	A~B	—	100/100	100/100

(※4) 塗料は次のものを用いた

- ウレタン系 : 二液型ウレタン塗料(レタン4000級、関西ペイント製)
 アクリル系 : アクリル変性塗料(マイクロン3000、カネー塗料製)